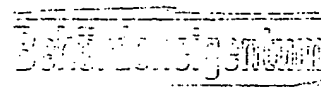




DEUTSCHES
PATENTAMT



DE 3621 429 A 1

51 // C 08 F 220/06, 220/28, 220/54, 220/56

30 Unionspriorität: 32 33 31
02.07.85 US 751,298

71 Anmelder:
Milchem Inc., Houston, Tex., US

74 Vertreter:
Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae.E. Cal
Tech; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob,
P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Meister, W., Dipl.-Ing.; Hilgers, H., Dipl.-Ing.;
Meyer-Plath, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Kinkeldey, U.,
Dipl.-Biol. Dr.rer.nat.; Bott-Bodenhausen, M.,
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

72 Erfinder:
Lucas, James M.; Perricone, A.C., Houston, Tex., US

54 Kontinuierliches Polymerisationsverfahren

Die Erfindung beschreibt ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von nichtklebrigen, festen, wasserlöslichen, durch Radikale initiierten Vinylpolymeren mit hohem Molekulargewicht. Die Polymere können ein Homopolymer, Copolymer oder Terpolymer sein. Es wird eine wäßrige Einphasenlösung von Vinylderivat(en)monomer(en) mit hohem Feststoffgehalt bei einer Temperatur unterhalb der Polymerisationsinitiiertemperatur der Monomerlösung gleichzeitig mit einer Lösung eines wasserlöslichen Radikalpolymerisationsinitiators in den Einlaß eines Doppelschneckenextruders eingespeist und die Temperatur der Trommeln des Extruders im Bereich von etwa 80° C bis 100° C gehalten, um das Polymerprodukt in nichtklebriger, fester Form herzustellen.

DE 3621 429 A 1

Patentansprüche

1. Kontinuierliches Polymerisationsverfahren zur Herstellung eines kontinuierlichen Stroms aus einem festen, nichtklebrigen Polymer, gekennzeichnet durch die folgenden Stufen:

(A) Bilden einer konzentrierten, wäßrigen Monomerlösung bei einer Temperatur von weniger als etwa 40°C, um eine Einphasenlösung zu bilden, wobei die Monomerlösung

(1) eine Mischung, die im wesentlichen aus einem Alkalimetallsatz von Acrylsäure, einem Hydroxyalkylacrylat und Acrylamid besteht, oder

(2) eine Mischung, die im wesentlichen aus (a) einer (Meth)acrylamidoalkylsulfonsäure oder einem Alkalimetallsatz davon und (b) Acrylamid oder N,N-Dialkylacrylamid besteht, oder

(3) die Mischung (2), die weiterhin ein geeignetes Vernetzungsmonomer enthält, umfaßt.

(B) Einspeisen des kontinuierlichen Stroms der Monomerlösung in das Einlaßende einer Mehrzahl von gegendrehenden Mehrtrommelfördereinrichtungen eines Extruders bei einer Temperatur unterhalb von 40°C.

(C) Einspeisen in das Einlaßende des Extruders gleichzeitig mit Stufe (b) einer wäßrigen Lösung eines Polymerisationsinitiators für die Monomere, wodurch die Monomerlösung und der Polymerisationsinitiator innig gemischt werden und eine exotherme Reaktion bewirkt wird.

(D) Erwärmen aufeinanderfolgender Trommeln des Extruders, um die Trommeltemperatur in der Größenordnung von etwa 100°C zu halten.

(E) Entlüften einer oder mehrerer im Abstand angeordneter Trommeln, um Wasserdampf aus der wäßrigen Lösungsreaktion abzusaugen, wodurch die erhaltenen polymerisierten Materialien einen Feuchtigkeitsgehalt von nicht mehr als etwa 18 Gew.-% besitzen, und

(F) Austragen von nichtklebrigen, im wesentlichen trockenen, festen, polymerisierten Materialien aus dem Austragungsende des Extruders.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe (A) die Mischung (2) etwa 8 bis etwa 90 Mol.-% (a) und etwa 10 bis etwa 92 Mol.-% (b) umfaßt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumen der zugeführten Monomerlösung etwa 13mal so groß ist wie das Volumen der wäßrigen Lösung des Polymerisationsinitiators.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit der Reaktanten in dem Extruder weniger als etwa 1 Minute beträgt.

5. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Monomerlösung Lösung (1) ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomere Natriumacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat und Acrylamid in Anteilen von etwa 16 bis etwa 27 Mol.-%, etwa 3 bis etwa

5 Mol.-% bzw. etwa 70 bis etwa 80 Mol.-% sind.

7. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Monomerlösung Lösung (2) ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomere 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure oder das Natriumsalz davon und Acrylamid sind.

9. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Monomerlösung Lösung (3) ist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomere 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure oder das Natriumsalz davon und Acrylamid und ein geeignetes Vernetzungsmittel sind.

11. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymerisationsinitiator Ammoniumpersulfat ist.

12. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymerisationsinitiator Kaliumpersulfat ist.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomerlösung 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und N,N-Dimethylacrylamid umfaßt.

14. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin die Stufe

(G) zusätzliches Erwärmen der polymerisierten Materialien, entweder nach Stufe (E) oder Stufe (F), umfaßt.

15. Kontinuierliches Polymerisationsverfahren zur Herstellung eines kontinuierlichen Stroms eines festen, nichtklebrigen Polymers, gekennzeichnet durch die folgenden Stufen:

(A) Bilden einer konzentrierten, wäßrigen Monomerlösung bei einer Temperatur, die ausreichend ist, um eine Einphasenlösung zu bilden, jedoch nicht ausreichend ist, um eine thermisch initiierte Polymerisation der Monomerlösung zu bewirken, wobei die Monomere in der Lösung eine Mischung von wenigstens einem wasserlöslichen Vinylderivatmonomer in Wasser sind, worin die Konzentration des Monomers größer als etwa 55 Gew.-% und geringer als etwa 70 Gew.-% ist.

(B) kontinuierliches Einbringen eines Stroms der Monomerlösung in das Einlaßende eines Extruders mit einer Mehrzahl von gegenrotierbaren Fördereinrichtungen, umgeben von einer Mehrzahl von axial im Abstand angeordneten, temperaturkontrollierten Kammern.

(C) gleichzeitigen und kontinuierliches Einbringen einer katalytisch wirksamen Menge einer wäßrigen Lösung eines Polymerisationsinitiators für die Monomere in den Einlaß des Extruders, wodurch eine exotherme Reaktion auftritt, um die Temperatur der gemischten Lösungen auf einen Wert oberhalb der Polymerisationsinitiationstemperatur zu erhöhen.

(D) Entlüften einer oder mehrerer der Kammern, um Wasserdampf aus der wäßrigen Lösungsreaktion abzusaugen, wodurch die erhaltenen polymerisierten Materialien einen Feuchtigkeitsgehalt von nicht mehr als etwa 18 Gew.-%, und

(E) Austragen des erhaltenen, festen, nichtkle-

bringen im wesentlichen trockenen Polymers aus dem Austragungsende des Extruders.
 16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin die Stufe
 (F) Verringern des Wassergehaltes des erhaltenen Polymers
 umfaßt.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Polymerisationsverfahren zur Herstellung von im wesentlichen nichtklebrigen, festen, wasserlöslichen, radikalisch initiierten Vinylpolymeren mit hohem Molekulargewicht unter Verwendung eines Extruders.

Es sind viele Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Polymeren bekannt. Ein übliches Verfahren ist es, Acrylamid zu homopolymerisieren oder Acrylamid mit Acrylsäure oder dem Alkylmetallsatz davon durch ein kontinuierliches Verfahren zu copolymerisieren.

Die US-PSen 63 63 518 und 37 32 193 offenbaren kontinuierliche Verfahren, worin vorgebildete Lösungen aus Acrylamidmonomermischungen und Polymerisationsinitiatoren auf einem sich bewegenden Band bzw. Fließband abgeschieden und dann auf die Einleitungs- bzw. Initiierungstemperatur erwärmt werden, worauf sie in eine Polymerisationszone geleitet werden. Das Verfahren der US-PS 37 32 193 verwendet eine inerte Gasatmosphäre in der Reaktionszone.

Die US-PS 40 32 701 offenbart ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines trockenen, festen Polyacrylamids, worin eine konzentrierte, wäßrige Lösung von Acrylamidmonomer erwärmt wird, um eine Einphasenlösung herzustellen, und diese Lösung wird zusammen mit einer getrennt hergestellten Lösung des Initiators auf einer erwärmten, rotierenden Metallscheibe abgeschieden. Die erwärmte Scheibe dient dazu, die Temperatur der Acrylamid/Initiatormischung auf eine geeignete Initiierungstemperatur zu erhöhen, worauf eine exotherme Polymerisationsreaktion zur Bildung eines trockenen Polymers eintritt.

Diese Verfahren erfordern alle ein Erwärmen einer Mischung von Monomeren und Initiator nach Abscheidung auf der sich bewegenden Oberfläche, um die Polymerisationsinitiierungstemperatur zu erreichen.

Nach dem Verfahren der US-PSen 36 63 518 und 37 32 193 wird der Initiator der Monomerlösung bei einer relativ niedrigen Temperatur in dem Monomerbehälter zugegeben. Die Mischung aus Monomer und Initiator wird dann auf einer sich bewegenden Oberfläche abgeschieden und auf der sich bewegenden Oberfläche auf die Polymerisationstemperatur erwärmt. Dies ist zur wirtschaftlichen Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere nicht zufriedenstellend, weil entweder Wärme bei solch einer hohen Rate angewandt werden muß, daß ein sehr ungleichmäßiges Erwärmen stattfindet, wobei ein Verbrennen bzw. Verkohlen auf der erwärmten Oberfläche und in gewissem Umfang eine thermisch initiierte Polymerisation, die mit der durch freie Radikale initiierten Polymerisation konkurriert, auftreten, oder ungünstig lange Distanzen und/oder dünne Reaktionsmischungsfilme verwendet werden müssen, was die Ausrüstungs- und Herstellungskosten auf einen wirtschaftlich nicht vertretbaren Wert erhöht.

In dem Verfahren der US-PS 40 32 701 wird die wäßrige Lösung des Monomers in dem Monomerbehälter auf 50 bis 100°C erwärmt. Dies verursacht eine thermisch initiierte Polymerisation in dem Behälter bei Ge-

schwindigkeiten, die von den Geschwindigkeiten der durch freie Radikale initiierten Polymerisation verschieden sind, was ein im wesentlichen uneinheitliches Produkt ergibt und eine Polymeranhäufung auf der Einrichtung bewirkt.

Die Konkurrenz der thermisch initiierten und der durch freie Radikale initiierten Polymerisation ist kein Problem bei der Herstellung von Acrylamidhomopolymer, welches das Produkt nach der US-PS 40 32 701 ist; es ist jedoch ein Problem bei wärmeempfindlichen Monomermischungen. Diese Druckschrift lehrt ein Erwärmen der Monomerlösung. Bis eine Einphasenlösung erreicht ist. Bei Verwendung von wärmeempfindlichen Monomeren beträgt diese Temperatur eher 30°C als 50°C, wie in der US-PS 40 32 701. Die Verwendung der erwärmten Scheibe zur Erhöhung der Temperatur der Mischung aus Monomeren und Initiator von etwa 30°C auf etwa 70°C nach dem Verfahren der US-PS 40 32 701 erfordert entweder ungewöhnlich hohe Temperaturen für die Scheibe, was ein Verkohlen und ein sehr ungleichmäßiges Erwärmen bewirkt, oder eine sehr große Scheibe und einen dünnen Reaktionsmischungsfilm, was diese Alternative wiederum unwirtschaftlich macht.

Die US-PS 42 83 517 offenbart ein kontinuierliches Verfahren, worin die Polymerisation von Monomeren von Vinylderivaten durch schnelles Erwärmen einer einphasigen, wäßrigen Lösung von Monomeren mit hohem Feststoffgehalt auf eine Polymerisationsinitiierungstemperatur vor dem Abscheiden einer gleichmäßigen Schicht der Lösung und zur gleichen Zeit einer Lösung eines Polymerisationsinitiators auf eine sich bewegende Oberfläche durchgeführt wird. In diesem Patent werden die sich bewegende Oberfläche und die Reaktionsmischung nur dann, wenn es notwendig ist, erwärmt, damit die Temperatur der Reaktionsmischung nicht im wesentlichen unter die Polymerisationsinitiierungstemperatur abfällt.

Eine genaue Kontrolle der Produktzusammensetzung, der Homogenität und des Feuchtigkeitsgehalts ist nicht möglich bei den bekannten kontinuierlichen Verfahren, insbesondere wenn eine große Austragsrate pro Minute aus wirtschaftlichen Gründen gewünscht wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein kontinuierliches Polymerisationsverfahren zur Herstellung eines festen, nichtklebrigen Polymers zur Verfügung zu stellen, bei dem die Produktzusammensetzung, die Homogenität und der Feuchtigkeitsgehalt besser kontrolliert werden können.

Diese Aufgabe wird durch ein kontinuierliches Polymerisationsverfahren zur Herstellung eines kontinuierlichen Stroms aus einem festen, nichtklebrigen Polymer gelöst, welches die folgenden Stufen umfaßt:

A) Bilden einer konzentrierten, wäßrigen Monomerlösung bei einer Temperatur, die ausreichend ist, um eine Einphasenlösung zu bilden, die jedoch nicht ausreicht, um eine thermisch initiierte Polymerisation der Monomerlösung zu bewirken, wobei die Monomere in der Lösung eine Mischung aus wenigstens einem wasserlöslichen Vinylderivatmonomer in Wasser sind und die Monomerkonzentration größer als etwa 55 Gew.-% und weniger als etwa 70 Gew.-% beträgt;

B) kontinuierliches Einbringen eines Stroms der Monomerlösung in das Einlaßende eines Extruders mit einer Mehrzahl von gegenrotierbaren Fördereinrichtungen, umgeben von einer Mehrzahl von axial zueinander angeordneten, temperaturkontrollierten Kammern;

C) gleichzeitiges und kontinuierliches Einbringen einer katalytisch wirksamen Menge einer wäßrigen Lösung aus einem Polymerisationsinitiator für die Monomere in den Einlaß des Extruders, wobei eine exotherme Reaktion auftritt, um die Temperatur der gemischten Lösungen auf eine Höhe oberhalb der Polymerisationsinitiiertemperatur zu erhöhen, und

D) Austragen des erhaltenen festen, nichtklebrigen Polymers aus dem Ausgangsende des Extruders.

Fig. 1 ist ein schematisches Flußdiagramm des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Fig. 2 ist eine Schnittansicht der in dem Extruder verwendeten Fördereinrichtungen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Monomerlösung hergestellt und auf einer Temperatur gehalten, die zur Bildung eines Einphasensystems hoch genug ist, jedoch nicht ausreichend hoch ist, um eine bemerkenswerte thermische Polymerisation in dem Monomerbeschickungsbehälter zu initiieren, beispielsweise bis zu 40°C. Bei Temperaturen, die wesentlich oberhalb 40°C liegen, kann eine thermisch initiierte Polymerisation bis zu einem wesentlichen Grad auftreten, und dies hat nachteilige Folgen. Einerseits kann sich eine Polymerhaut auf den Oberflächen des Mischungsbehälters bilden. Verstopfungen können in dem Beschickungsrohr zu dem Extruder, der erfindungsgemäß verwendet wird, auftreten.

Das erfindungsgemäße Verfahren umgeht die vorstehenden Nachteile durch Bildung einer homogenen Monomerbeschickungslösung bei einer Temperatur, die unter der Temperatur liegt, die eine thermisch initiierte Polymerisation bewirkt, und durch gleichzeitiges Einspeisen der Monomerbeschickungslösung und einer Polymerisationsinitiiertungslösung in den Einlaß eines Extruders, vorzugsweise eines gegenrotierenden Doppelschneckenextruders. In dem Extruder werden die zwei Lösungen innig vermischt, und es entsteht eine exotherme Reaktion, welche bei von außen zugeführter Wärme zu den Extruderkammern die durchmischten Lösungen schnell auf die Polymerisationsinitiiertemperaturen bringt. Die Temperaturen der durchmischten Lösungen können sich schnell erhöhen, werden jedoch bei einem Wert von etwa 100°C gehalten, wenn die durchmischten Lösungen durch den Extruder geleitet werden. Zusätzlich ist in bestimmten Abständen eine Entlüftungskammer vorgesehen, um auf geeignete Weise Wasserdampf aus der teilweise polymerisierten Lösung an diesen Punkten zu entfernen.

Überraschenderweise ist die Polymerisationsreaktion in einer Verweilzeit in dem Extruder von weniger als 1 Minute abgeschlossen, und das feste Polymer wird aus dem Austragungsende des Extruders als kontinuierlicher Strom von nichtklebrigen Polymerfeststoffen ausgegossen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur Herstellung von Natrium-Copoly(2-propenamidoalkylsulfonat-2-propenamid) oder Natrium-Copoly(2-propenamidoalkylsulfonat-N,N-dialkyl-2-propenamid) verwendet werden. Beide Copolymere können durch Einarbeitung eines beliebigen, bekannten Divinylmonomers vernetzt werden. Die Menge der Monomere in Gew.-% ist auf die Wasserlöslichkeiten und Mol.-% der Monomeren in der Wasserlösung begrenzt. Sie liegt zwischen etwa 50 und etwa 70 Gew.-%.

Jedes (Alkalimetallsalz von) 2-Propenamidoalkylsulfonsäure(acrylamidoalkylsulfonsäure) kann als Ausgangsmonomer zur Herstellung dieser Copolymere ver-

wendet werden, wobei das Natriumsalz bevorzugt ist. Geeignete Monomere schließen 2-Acrylamidopropylsulfonsäure, 3-Acrylamidopropylsulfonsäure oder die Natriumsalze davon, vorzugsweise Natrium-2-Acrylamido-2-methylpropansulfonat, ein.

Acrylamid(2-propenamid) und jedes N,N-Dialkylacrylamid-(N,N-dialkyl-2-propenamid), welches mit dem Natrium-2-Acrylamid-2-methylpropansulfonat copolymerisieren kann, kann als Comonomer in den entsprechenden Copolymeren verwendet werden. Das bevorzugte N,N-Dialkylacrylamid ist N,N-Dimethylacrylamid.

Der Molprozentsatz der Monomeren in der wäßrigen Lösung ist bei der praktischen Durchführung der Erfindung nicht kritisch.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur Herstellung eines Terpolymers aus einem Alkalimetallsalz von Acrylsäure, einem Hydroxyalkylacrylat und Acrylamid verwendet werden.

Jedes Alkalimetallsalz von Acrylsäure kann als Ausgangsmonomer zur Herstellung dieses Terpolymers verwendet werden, wobei das Natriumsalz bevorzugt ist.

Die Hydroxyalkylacrylatkomponente des Terpolymers ist üblicherweise ein 2-Hydroxyalkylacrylat oder ein 3-Hydroxyalkylacrylat, wie 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxybutylacrylat oder vorzugsweise 2-Hydroxypropylacrylat (HPA).

Die, wie vorstehend beschrieben, hergestellten Polymere besitzen normalerweise einen Feuchtigkeitsgehalt von weniger als etwa 18% und üblicherweise größer als etwa 9%, beispielsweise von etwa 18 bis 9%. Bei solchen Feuchtigkeitswerten ist das Produkt nichtklebrig und leicht in die gewünschte Endform verarbeitbar.

Das Produkt wird zweckmäßigerweise gemahlen, beispielsweise auf eine solche Größe, daß es ein 550 µm (30 mesh)-Sieb passieren kann, vor der Verwendung. Vorzugsweise wird das trockene Produkt in einem feuchtigkeitsfesten Behälter gelagert.

Die Gesamtmonomerkonzentration beträgt normalerweise etwa 55 bis etwa 70 Gew.-%, weil es vorteilhaft ist, Lösungen zu verwenden, welche so konzentriert wie möglich sind, da diese die Herstellung eines Produkts mit niedrigem Feuchtigkeitsgehalt erleichtert. Niedrigere Konzentrationen erhöhen lediglich die Wärmeenergie, die zur Herstellung eines nichtklebrigen, festen Produkts benötigt wird, und verlangsamen die Reaktion bei den niedrigen Temperaturen; 55% oder niedrigere Konzentration sind beispielsweise zur kontinuierlichen Herstellung nicht geeignet.

Der pH der Monomerlösung wird vorzugsweise auf etwa 5,6 bis 6,7, insbesondere bevorzugt auf etwa 6,2, eingestellt.

Die Monomerbeschickung zur Herstellung des Terpolymers wird vorzugsweise bei einer Temperatur von etwa 23°C bis etwa 40°C in dem Monomerbeschickungsbehälter, insbesondere bevorzugt bei etwa 30°C, gehalten.

Eine bevorzugte Initiatorlösung kann eine wäßrige Lösung aus Ammoniumpersulfat umfassen, wobei diese etwa 2,5 Gew.-% der Lösung ausmacht.

Eine andere bevorzugte Initiatorlösung kann durch Lösen von etwa 2 bis 3 Gew.-% K₂S₂O₈, vorzugsweise etwa 2,70 bis 2,85 Gew.-%, in Wasser hergestellt werden. Im allgemeinen sollte das Volumenverhältnis der Monomerbeschickung zu der Initiatorbeschickung, die in den Extruder gegeben werden, zwischen etwa 11:1 und etwa 18:1 liegen.

In der folgenden Beschreibung mit Bezug auf die Figuren wird das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert. Wie in Fig. 1 gezeigt, werden die Monomere normalerweise in einem Behälter 1, der vorzugsweise mit einer üblichen Rührereinrichtung (nicht gezeigt) und einem Temperaturindikator (nicht gezeigt) ausgestattet ist, gemischt. Die Monomere werden mittels eines Ventils 2 und einer Pumpe 3 in den Einlaß eines Extruders 4 eingespeist.

Die Initiatorlösung wird in einem geeigneten Behälter 5, der ebenfalls mit einer üblichen Rührereinrichtung (nicht gezeigt) ausgestattet ist, getrennt hergestellt. Gleichzeitig mit der Einspeisung der Monomerlösung in den Extrudereinlaß wird eine geeignete Menge der Initiatorlösung in diesen Einlaß eingespeist. Deshalb werden die zwei Ströme innig gemischt, wenn sie in den Extruder 4 eintreten, und erreichen eine wesentliche Homogenität kurz nach dem Eintritt in den Extrudereinlaß.

Der Extruder 4 ist von einer Art, wie er allgemein als gegenrotierender Doppelschneckenextruder bekannt ist, welcher zwei gegenrotierende Schnecken 4a und 4b (Fig. 2) besitzt, die ineinandergreifen, so daß jede Schnecke eine Wisch- bzw. Gleitwirkung auf dem Gewinde der anderen Schnecke bewirkt. Die Schnecken 4a und 4b sind mit Knetabschnitten 4c, 4d und 4e zur weiteren Bearbeitung des festen Polymers versehen. Der Extruder 4 ist weiterhin mit einer Mehrzahl von axial angeordneten, temperaturkontrollierten Kammern 4f bis 4q, oder insgesamt zwölf Kammern, versehen, um die Temperatur der Kammern aus einer gewünschten Höhe, normalerweise bei etwa 100°C, zu halten. Dies erfordert die Zufuhr von elektrischer Wärme zu den entsprechenden Kammern, da die exotherme Reaktion der Monomerlösungen im allgemeinen keine ausreichende Temperatur liefert, um die gewünschte Temperatur aufrechtzuerhalten.

In im Abstand angeordneten Intervallen sind eine oder mehrere der Kammern mit einer Entlüftungsöffnung bzw. einem Abzug 8 zum Abziehen von Wasserdampf, der aus der durchmischten Polymerlösung entweicht, verbunden. Die Endkammer 4q ist mit dem Abzug 9 zum gleichen Zweck verbunden. Aus diesem Grunde ist die polymerisierte Mischung, die aus dem Austragungsende 4t des Extruders 4 austritt, im wesentlichen trocken und besitzt einen Feuchtigkeitsgehalt von nur etwa 12 bis 15%. Wenn ein weiteres Trocknen oder Kühlen des aus dem Extruder 4 austretenden Produkts erforderlich ist, kann dies durch eine übliche, bekannte Vorrichtung durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auf verschiedene Weise modifiziert werden. Beispielsweise kann das Vernetzungsmittel in den Einlaß des Extruders 4 als getrennte Lösung gleichzeitig mit den Comonomer- und Initiatorlösungen eingebracht werden. Dies gestattet die Herstellung von vernetzten oder unvernetzten Copolymeren unter Verwendung der gleichen Monomerbeschickung. Alternativ dazu können getrennte Monomerlösungen hergestellt werden und in geeigneten Anteilen kurz vor dem Einspeisen in den Einlaß des Extruders 4 kombiniert werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Dabei beziehen sich die Temperaturen auf °C und die Teile und Prozentsätze auf das Gewicht.

Beispiel

Unter Verwendung der vorstehend beschriebenen

Vorrichtung wurden 16,7 kg (36,8 Pfund) (24,8 Teile) Wasser und 13,6 kg (30 Pfund) (20,2 Teile) 50 Gew.-% Natriumhydroxid in den Mischbehälter 1 eingetragen. Die Lösung wurde auf etwa 25°C gekühlt, und 34,9 kg (77 Pfund) (52,2 Teile) 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure wurden bei einer solchen Rate zugegeben, daß die Temperatur der Lösungen 32°C nicht überschritt. Der End-pH der Lösung wurde zwischen 8 und 9 eingestellt, gefolgt von der Zugabe von 1,9 kg (4,1 Pfund) (2,8 Teile) N,N-Dimethylacrylamid. Als Polymerisationsinitiator wurden in den Behältern 5 0,79 kg (1,74 Pfund) Wasser und 0,10 kg (0,22 Pfund) Ammoniumpersulfat eingetragen. Die Monomer- und Initiatorlösungen wurden in Trommel (barrel) Nr. 1 eines Werner-und-Pfleiderer-ZSK-30-Laborextruders mit Raten von 134,7 kg (297 Pfund) pro Stunde bei 30°C bzw. 8,7 kg (19,2 Pfund) pro Stunde oder einem Volumenverhältnis von etwa 12,8 gepumpt.

Der ZSK-30-Laborextruder bestand aus 12 Trommeln. Die Trommeln 5 und 10 wurden mit Abzügen versehen. Die Trommeln 2 bis 5, 7 bis 9, 11 und 12 wurden elektrisch erwärmt. Ihre Temperaturen wurden durch Thermoelemente, die sich in den Trommeln 2, 5, 7 und 11 befanden, gemessen. Die Geschwindigkeit der Schnecken und der Druck des Materials in den Trommeln wurden mit den folgenden Ergebnissen reguliert.

	Probe 1	Probe 2
Trommel 2 Temp.	79°C	76°C
Trommel 5 Temp.	92°C	97°C
Trommel 7 Temp.	83°C	120°C
Trommel 11 Temp.	84°C	114°C
Schneckengeschwindigkeit	325 Upmin	350 Upmin
Materialdruck	70 psi	40 psi
Produktzusammensetzung		
Gew.-%		
a) H ₂ O	40	13,3
b) Polymer	60	86,7
c) Physikalischer Zustand	klebrig, gummiartig	feste, erbsengroße Pellets
Viskosität, 2 ppb in entionisiertem Wasser		
Fann 35, 300 Upmin	34	21
API-Filtrat (API = American Petroleum Institute)		
Seewasserschläm		
1 ppb	21	30
2 ppb	14	23

Die vorstehenden Beispiele können mit ähnlichem Erfolg durch Änderung der Reaktanten und/oder Betriebsbedingungen, wie vorstehend beschrieben, wiederholt werden.

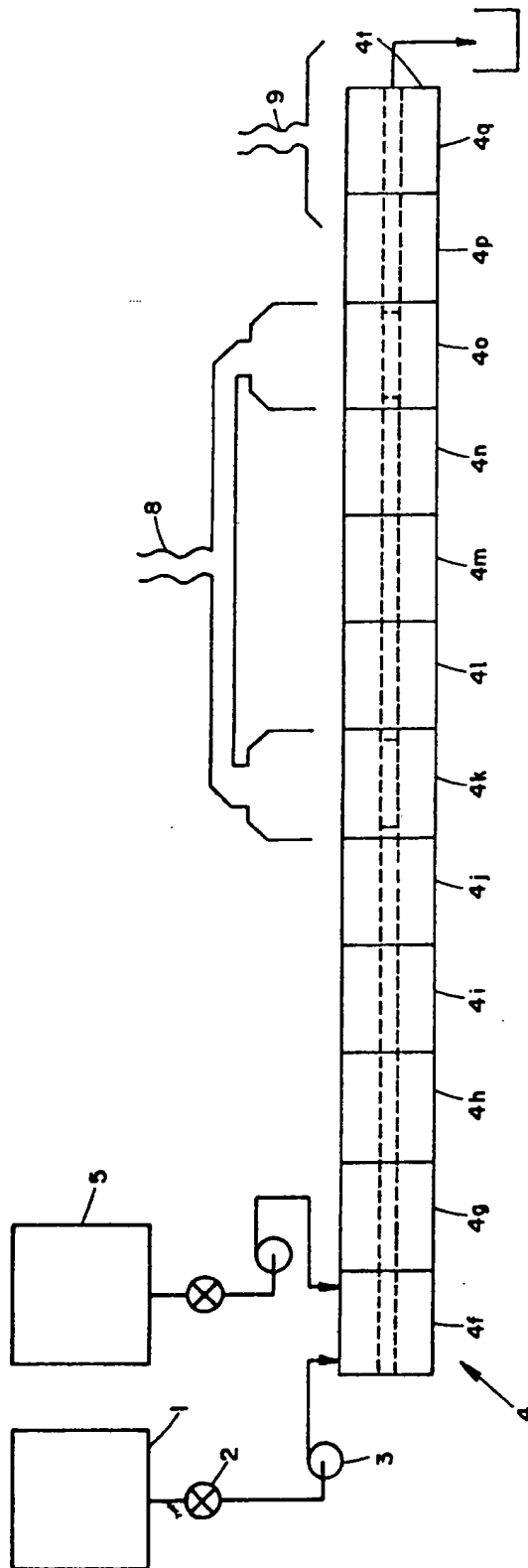


FIG. 1

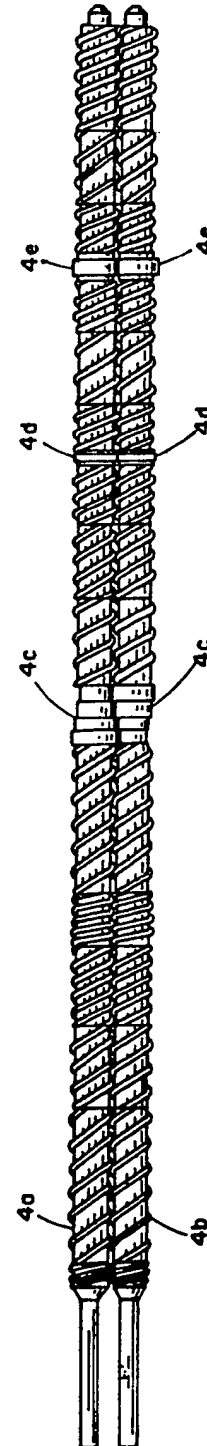


FIG. 2